

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



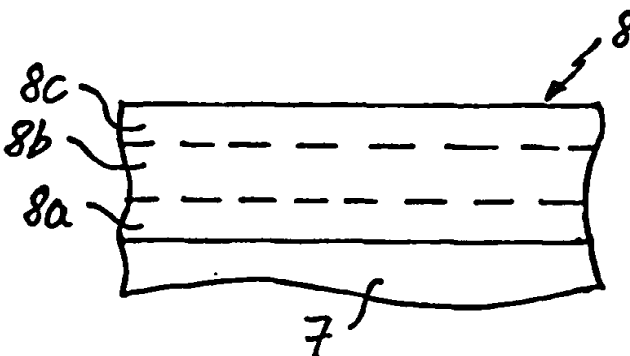
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C23C 16/02, 16/30, B05D 7/24</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/01656</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Januar 1997 (16.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02719 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 1996 (22.06.96)  (30) Prioritätsdaten: 195 23 208.9      27. Juni 1995 (27.06.95)      DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEHR GMBH & CO. [DE/DE]; Mauserstrasse 3, D-70469 Stuttgart (DE). FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, D-80636 München (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNG, Matthias [DE/DE]; Oswald-Hesse-Strasse 101, D-70469 Stuttgart (DE). WAL- TER, Christoph [DE/DE]; Böhmisreuter Weg 33, D-70199 Stuttgart (DE). BAALMANN, Alfred [DE/DE]; Hermann- Löns-Weg 34, D-27711 Heilshom (DE). KRUSE, Alexan- der [DE/DE]; Auf der Weide 30A, D-28790 Schwanewede (DE). STUKE, Henning [DE/DE]; Vorstrasse 30, D-28359 Bremen (DE). VISSING, Klaus-Dieter [DE/DE]; Alte Dorf- strasse 10, D-27321 Morsum (DE).  (74) Anwalt: WELLER, Erich; Wilhelm & Dauster, Hospitalstrasse 8, D-70174 Stuttgart (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: PLASMAPOLYMER SURFACE COATING, COATING PROCESS THEREFOR AND HEAT EXCHANGER COATED THEREWITH

(54) Bezeichnung: PLASMAPOLYMER-OBERFLÄCHENSCHICHT, BESCHICHTUNGSVERFAHREN HIERFÜR UND DAMIT BESCHICHTETER WÄRMEÜBERTRAGER

(57) Abstract

The invention concerns a plasmapolymer surface coating which is deposited by low-temperature plasmapolymerization with the addition of a gaseous monomer and comprises a plurality of layers which are applied in abrupt or gradual succession. The invention further concerns a coating process for providing this coating, and a heat exchanger coated therewith. According to the invention, the plasmapolymer surface coating comprises an inner layer (8a) with covalent adhesion-promoting bonds, a central layer (8b) which is impervious to water vapour and forms in a closely cross-linked manner, and an outer layer (8c) which behaves hydrophilically and whose formation employs an oxygen, chlorine or fluorine-containing monomer gas flow. A multipurpose multilayer coating is thus produced which internally has an adhesion-promoting nature and externally has a hydrophilic nature which additionally provides anti-corrosion protection. Finally, the invention concerns the use of the coating, for example, for the external coating of evaporators for vehicle air-conditioning systems.



Finally, the invention concerns the use of the coating, for example, for the external coating of evaporators for vehicle air-conditioning systems.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Plasmapolymer-Oberflächenschicht, die mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation unter Zufuhr eines gasförmigen Monomers abgeschieden ist und mehrere abrupt oder graduell aufeinanderfolgende Schichtlagen beinhaltet, sowie auf ein diesbezügliches Beschichtungsverfahren und auf einen damit beschichteten Wärmeübertrager. Erfindungsgemäß beinhaltet die Plasmapolymer-Oberflächenschicht eine innere Schichtlage (8a) mit kovalenten, haftvermittelnden Bindungen, eine mittlere, dicht vernetzt aufgewachsene, wasserdampfpermeationsverhindernde Schichtlage (8b) und eine äußere Schichtlage (8c) mit hydrophilem Verhalten, zu deren Bildung ein sauerstoff-, chlor- oder fluorhaltiger Monomer-Gasstrom verwendet wird. Dies realisiert eine multifunktionelle Mehrlagenschicht mit innenseitig haftvermittelnder und außenseitig hydrophiler Eigenschaft, die zudem einen Korrosionsschutz bereitstellt. Verwendung z.B. zur außenseitigen Beschichtung von Verdampfern von Fahrzeugklimaanlagen.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Plasmapolymer-Oberflächenschicht, Beschichtungsverfahren  
hierfür und damit beschichteter Wärmeübertrager

Die Erfindung bezieht sich auf eine Plasmapolymer-Oberflächenschicht, die mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation unter Zufuhr eines gasförmigen Monomers abgeschieden ist und mehrere abrupt oder graduell aufeinanderfolgende Schichtlagen beinhaltet, sowie auf ein Beschichtungsverfahren zum Aufbringen einer solchen Oberflächenschicht und auf einen mit einer solchen Oberflächenschicht beschichteten Wärmeübertrager, insbesondere einen Verdampfer einer Fahrzeugklimaanlage.

Verdampfer für Fahrzeugklimaanlagen sind beispielsweise als sogenannte Scheibenverdampfer geläufig, die aus mehreren aneinandergereihten und fluiddicht miteinander verbundenen Scheibenkörpern aus Aluminium aufgebaut sind. Ein Verdampfer dieser Art ist beispielsweise in der Patentschrift US 5 086 832 beschrieben. Bei Wärmeübertragern dieser Art besteht häufig das Problem, daß sich an der äußeren Wärmeübertrageroberfläche Feuchtigkeit, z.B. aus einem vorbeiströmenden Luftstrom, niederschlägt und sich auf der feuchten Oberfläche Mikroorganismen, insbesondere Bakterien ansiedeln, die eine unerwünschte Geruchsbildung zur Folge haben. Als Abhilfe ist es

bereits bekannt, die Aluminiumoberfläche von Verdampfern zu chromatieren und/oder mit einer Oberflächenlackschicht aus Epoxidharz oder Polyurethan zu versehen. Hierbei ist es bekannt, die Lackschicht durch ein Tauchlackierverfahren aufzubringen, wobei letztlich Schichtdicken im Bereich von ca. 500nm bis 1500nm erzielt werden. Zwar können mit einer solchen Beschichtung, die eine bakterizide Wirkung zeigt, der Bakterienbewuchs und damit die Geruchsentwicklung deutlich vermindert werden, jedoch ergeben sich Schwierigkeiten hinsichtlich höherer Wasserspeicherung und damit geringerer Wasserabscheidung sowie hinsichtlich verminderter Wärmeübertragungsleistung. Insbesondere die letztgenannte Schwierigkeit konnte bislang nicht zufriedenstellend behoben werden. Im Vergleich zur blanken Aluminiumoberfläche ergibt sich eine Verringerung der Kälteleistung der mit der herkömmlichen Polyurethan-Oberflächenschicht versehenen Verdampfer von mindestens 5%. Außerdem bieten derartige Lackschichten keinerlei Korrosionsschutz.

Es ist andererseits bekannt, polymerähnliche Schichten als Haftvermittlerschicht auf ein Grundmaterial mittels der sogenannten Niedertemperaturplasmapolymersation aufzubringen, um für eine anschließend aufzutragende Lackschicht eine verbesserte Haftung zu erzielen. Bei dieser Beschichtungstechnik wird in das Plasma ein Monomer eingebracht, das sich dann unter Polymerisation als Polymer an der zu beschichtenden Oberfläche abscheidet. Mit dieser Methode können Beschichtungen aus nahezu jedem organischen Material, das in die Gasphase überführt werden kann, hergestellt werden, insbesondere auch aus Substanzen wie Methan, Benzol, Ferrocen, Hexamethyldisiloxan usw., die mit konventionellen Verfahren nicht polymerisiert werden können. Diese sogenannten Plasmapolymerschichten sind, abhängig von den Verfahrensbedingungen, meist hoch vernetzt und damit wasserunlöslich sowie wenig oder nicht quellend. Außerdem sind Plasmapolymere im Vergleich zu konventionell hergestellten Polymeren thermisch sehr stabil. Mit der Niedertemperaturplasmapolymersation lassen sich po-

renfreie Schichten in einer relativ geringen Dicke bis herunter in den Bereich von etwa 10nm auf beliebig geformten Substraten erzeugen. Beschichtungsverfahren zum Aufbringen von haftvermittelnden Schichten mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation sind beispielsweise in A. Moshonov und Y. Avny, J. Appl. Polym. Sci. 25 (5), (1980), Seite 771 und in einer Firmenschrift der Firma plasma-electronic GmbH, Filnderstadt, mit dem Titel „Oberflächenvorbehandlung beim Kfz-Bau durch Niederdruckplasma-Verfahren“ von H. Grünwald und G. Stipan beschrieben.

Eine Plasmapolymer-Oberflächenschicht der eingangs genannten Art ist in der Offenlegungsschrift EP C 617 143 A1 offenbart, wobei sich mit dem dortigen Verfahren bahnförmige Substrate beschichten lassen. Die dortige Oberflächenschicht beinhaltet eine innere, dominant organische Schichtlage, eine mittlere Schichtlage mit mehr mineralischem Charakter und eine äußere, dominant organische Schichtlage, die der inneren entsprechen kann. Die innere und die äußere Schichtlage sind so gebildet, daß sie ein stärker hydrophobes Verhalten zeigen, so daß die äußere Schichtlage einen geeigneten Untergrund für eine aufzubringende Lackschicht bildet, während die mittlere Schichtlage eine höhere mechanische Festigkeit aufweist. Die innere Schichtlage dient der Bereitstellung einer ausreichenden Haftfähigkeit zum Substratuntergrund, wobei ein gradueller Übergang vom mehr organischen Verhalten der inneren zu mehr mineralischen Verhalten der mittleren Schichtlage vorgesehen sein kann. Die Oberflächenschicht besitzt eine Dicke zwischen 200nm und 250nm und dient als Korrosionsbarriere für eisenhaltige Substrate, die mit einer Zink/Nickel-Legierung oder anderen galvanischen Überzügen bedeckt sind. Der Druck in der Plasmakammer wird während der Beschichtung im Bereich zwischen etwa 0,1 Pa und 1000 Pa gehalten. Als Monomere für die mittlere Schichtlage mit ausgeprägt mineralischem Verhalten werden solche vorgeschlagen, die Silizium und Sauerstoff enthalten, z.B. Silane und Siloxane.

In der Patentschrift US 4 981 713 ist die Beschichtung von Stahlteilen mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation zur Erzielung eines Korrosionsschutzes offenbart. Als Monomere werden insbesondere Organosilane, Kohlenwasserstoffe und Organometalle vorgeschlagen. Bei Bedarf wird eine Vorbehandlung mit einem  $O_2$ -Plasma durchgeführt.

In der Offenlegungsschrift JP 5-295563 (A) ist angegeben, daß sich eine Oberflächenschicht aus einem durch Oxidation und Polymerisation einer Polysilanverbindung erhaltenen, siliziumhaltigen Material als Beschichtung für ein metallisches Material mit hoher Korrosions- und Witterungsfestigkeit, Härte- und Haftfähigkeit eignet.

In der Offenlegungsschrift JP 2-85357 (A) ist ein Wärmeübertrager-Rippenmaterial offenbart, das mit einer Fluorharz-Schutzschicht versehen ist, durch die feine Kondenswassertropfen schon mit einem Durchmesser von etwa 1nm an der Rippenoberfläche nach unten laufen und nicht an der Oberfläche verbleiben. Dadurch soll einer Verringerung des Wirkungsgrads des Wärmeübertragers entgegengewirkt und ein Verstopfen der Rippen verhindert werden. Die Fluorharz-Schutzschicht wird durch Plasmapolymerisation spezieller, fluorhaltiger Monomere auf dem Rippenmaterial, das z.B. aus Al besteht, aufgebracht.

Eine hohe Härte, geringe Porösität, gute Haftfähigkeit, ein hoher Brechungsindex, hydrophobes Verhalten, gute Isolationseigenschaften und Transparenz sind auch von Schichten bekannt, die durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung fluorierter, zyklischer Siloxane gebildet sind, wie in der Patentschrift US 5 230 929 offenbart.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Plasmapolymer-Oberflächenschicht der eingangs genannten Art, eines diese erzeugenden Beschichtungsverfahrens sowie eines damit beschichteten Wärmeübertragers dergestalt zugrunde, daß die Schicht eine gute Haftfähigkeit besitzt,

## 5

ein gutes Wasserabscheidungsverhalten mit bakterizider und fungizider Wirkung zeigt und einen Korrosionsschutz bietet, ohne aus toxikologischen und ökologischen Gesichtspunkten problematische metallorganische Verbindungen zu benötigen, und die darüber hinaus die Wärmeübertragungsleistung eines damit beschichteten Wärmeübertragers nicht wesentlich mindert.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Plasmapolymer-Oberflächenschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 1, eines Beschichtungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 4 sowie eines Wärmeübertragers mit den Merkmalen des Anspruchs 8.

Die Plasmapolymer-Oberflächenschicht nach Anspruch 1, die mit dem Verfahren nach Anspruch 4 erzeugt werden kann und mit der z.B. die Außenfläche eines Verdampfers einer Fahrzeugklimaanlage beschichtet sein kann, beinhaltet drei abrupt oder graduell mit fließendem Übergang aufeinanderfolgende Schichtlagen, die in einer Plasmapolymerisationsanlage vorzugsweise in-situ in einem kontinuierlichen Prozeß in unterschiedlicher Weise abgeschieden werden. Eine innere Schichtlage ist so gebildet, daß sie kovalente Bindungen aufweist, welche die erforderliche Haftvermittlung zur Substratoberfläche bereitstellen, wobei sich die Verwendung der Monomere Methan, Ethylen, Acetylen, Toluol, Styrol und Vinyltrimethylsilan als besonders geeignet erweist. Im Anschluß daran wird eine mittlere Schichtlage gebildet, wobei der Beschichtungsprozeß so eingestellt wird, daß diese Schichtlage dicht vernetzt aufwächst und dadurch ein wasserdampfpermeationsverhinderndes Verhalten zeigt. Dabei kann gegebenenfalls ein anderes Monomer als für die innere Schichtlage verwendet werden, wobei im zugeführten Gasstrom optional Sauerstoff, Chlor oder Fluor enthalten sein kann. Mit dieser Wasserdampf-Barrierenschichtlage bietet die Oberflächenschicht einen Korrosionsschutz für die damit beschichtete Substratoberfläche. Auf die mittlere ist eine äußere Schichtlage mit hydrophilem Verhal-

ten aufgebracht, wozu bei der Schichtherstellung im zugeführten Gasstrom ein geeignetes Monomer sowie Sauerstoff, Chlor oder Fluor oder eine Mischung derselben vorgesehen wird. Es zeigt sich, daß durch diese hydrophile Außenhaut der Oberflächenschicht die Wassertropfenbildung erschwert wird, da die Flüssigkeit auf der Schichtoberfläche zu einem flachen Film spreitet und dadurch besser abläuft, ohne zuvor große Tropfen zu bilden. Damit sowie gegebenenfalls durch eine relativ hohe Si-Konzentration in der äußeren Schichtlage wird eine bakterizide Wirkung erzielt, wie sie z.B. für Außenflächen von Verdampfern in Fahrzeugklimaanlagen erwünscht ist, ohne daß hierfür metallorganische Verbindungen eingesetzt werden müssen.

Eine nach Anspruch 2 weitergebildete Plasmapolymer-Oberflächenschicht besitzt eine Gesamtschichtdicke von weniger als 200nm. Dies ist wesentlich weniger als die Dicke herkömmlicher, mittels Tauchlackierung auf Verdampferaußenflächen aufgebrachtter Polyurethan-Oberflächenschichten, so daß die Oberflächenschicht die Wärmeübertragungsleistung nicht wesentlich mindert.

Bei einer nach Anspruch 3 weitergebildeten Plasmapolymer-Oberflächenschicht ist die Wasserdampfdurchlässigkeit der mittleren Schichtlage bei Raumtemperatur kleiner als  $5\text{g/m}^2\text{d}$  und/oder die Festkörperoberflächenspannung der äußeren Schichtlage ist größer als  $50\text{mN/m}$ .

Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Beschichtungsverfahren wird vor dem Aufbringen der Oberflächenschicht eine Plasmareinigung der zu beschichtenden Substratoberfläche durchgeführt.

Mit einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Beschichtungsverfahren lassen sich auch komplexe, enge, dreidimensionale Substratoberflächenstrukturen, wie z.B. die Außenfläche eines Verdampfers mit einer wärmeübertragenden Rippenstruktur mit



sehr feinen, kiemenartigen Luftströmungsschlitzten, gleichmäßig mit der Plasmapolymers-Oberflächenschicht beschichten, indem der Monomer-Gasstrom nicht einfach ungerichtet in die Reaktionskammer eingeleitet und wieder abgepumpt, sondern gerichtet über die Substratoberfläche hinweggeführt und/oder das Substrat im Plasma während der Beschichtung bewegt wird.

Bei einem nach Anspruch 7 weitergebildeten Beschichtungsverfahren wird eine negative Vorspannung zwischen -20V und -400V, vorzugsweise zwischen -100V und -200V, am Substrat eingestellt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Teilansicht eines Scheibenverdampfers für eine Fahrzeugklimaanlage und

Fig. 2 eine ausschnittsweise Teilansicht der Außenfläche des Verdampfers von Fig. 1.

Der gezeigte Scheibenverdampfer besteht aus einem Aluminiumkörper herkömmlicher Bauart mit beabstandet nebeneinanderliegenden, hohlen Scheibenkörpern (2). Jeder Scheibenkörper (2) ist aus zwei aneinanderliegenden Scheibenkörper-Halbschalen (1) aufgebaut, die unter Bildung zwischenliegender Fluidströmungskanäle jeweils randseitig fluiddicht aneinandergelötet sind. Die Fluidströmungskanäle stehen jeweils mit einem Zuflußstutzen (4) und einem Abflußstutzen (5) zur Durchleitung eines Kältemittels in der gezeigten Pfeilrichtung (6) in Fluidverbindung. Benachbarte Scheibenkörper (2) sind jeweils über eine wärmeübertragende Rippenstruktur (3) voneinander beabstandet, die zwecks hoher Wärmeübertragungsleistung in nicht näher gezeigter Weise sehr feine, kiemenartige Luft-

strömungsschlitze aufweist. In einer typischen Ausführung besitzt der Scheibenverdampfer eine Bautiefe von etwa 65mm.

Nach Fertigstellung des Aluminiumkörpers des Verdampfers wird dieser in eine Beschichtungskammer einer Anlage zur Nieder-temperaturplasmapolymersation eingebracht, in welcher zunächst ein Reinigungsschritt durchgeführt wird, bei dem die zu beschichtende Verdampferaußenfläche durch ein abtragendes Plasma unter Zugabe eines Reinigungsgases, wie Argon, Sauerstoff, Wasserstoff oder eines fluorhaltigen Gases, gereinigt wird. Anschließend wird die gereinigte Oberfläche mit einer Plasmapolymers-Oberflächenschicht versehen, deren Dicke weniger als 200nm beträgt. Zum Aufbringen dieser Schicht wird von den Materialien und Prozeßparametern ausgegangen, die bislang für das Vorbeschichten bzw. das Aufbringen von haftvermittelnden Schichten mit dieser Depositionstechnik bekannt sind. Für nähere Details hierzu kann auf die diesbezüglich oben angegebene Literatur verwiesen werden.

Kurzgefaßt wird bei diesem Verfahren bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck durch Anlegen einer elektrischen Spannung ein Plasma beispielsweise durch Glimmentladung erzeugt und nach Evakuierung der Beschichtungskammer ein gasförmiges Monomer gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Gasen einge- leitet. Durch die Einwirkung des Plasmas werden die Monomer- moleküle aufgespalten, und es entstehen offene Bindungsbrük- ken. Die damit bindungsbereit gemachten Moleküle lagern sich als Niederschlag auf der Aluminiumoberfläche des blanken Ver- dampferaluminiumkörpers ab und vernetzen dort zum entspre- chenden Polymermaterial. Es zeigt sich, daß die Vernetzung zur Aluminiumoberfläche bei geeigneter Prozeßeinstellung che- misch sehr stabil ist und sich die Endqualität der entstande- nen polymeren Oberflächenschicht je nach Bedarf durch varia- ble Einstellung der Prozeßparameter zwischen sehr hart, etwa entsprechend Quarzglas, und sehr weich, d.h. etwa silikonähn- lich, einstellen läßt.

Als variierbare Prozeßparameter sind insbesondere die Plasmaleistung, der Druck und der Durchfluß des in das Plasma eingeführten Gasstroms sowie die geometrische Anordnung des Substrates, d.h. hier des Verdampfers, in der Beschichtungskammer zu nennen. Zudem ist eine gerichtete Einströmung des monomerhaltigen Gases über die zu beschichtende Substratoberfläche hinweg derart vorgesehen, daß auch komplexe, enge, dreidimensionale Substratoberflächen, wie die vorliegende Verdampferaußenfläche, gleichmäßig mit der Plasmapolymer-Oberflächenschicht versehen werden können. Bei Bedarf kann zu diesem Zweck zusätzlich vorgesehen sein, das Substrat in der Beschichtungskammer während der Beschichtung zu bewegen.

Fig. 2 zeigt schematisch im Ausschnitt die auf den Verdampferaluminiumkörper (7) außenseitig aufgebrachte Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8), die eine innere, haftvermittelnde Schichtlage (8a), eine mittlere, wasserdampfpermeationsverhindernde Schichtlage (8b) und eine äußere, hydrophile Schichtlage (8c) umfaßt. Die zwischenliegenden, gestrichelten Grenzlinien sollen andeuten, daß der Übergang zwischen den einzelnen Schichtlagen (8a bis 8c) vorzugsweise graduell erfolgt, daß also der Übergang von der einen zur nächsten Schichtlage fließend ist. Alle drei Schichtlagen werden in-situ in einem kontinuierlichen Plasmapolymerisationsprozeß nacheinander aufgebracht, wobei die Prozeßparameter jeweils passend eingestellt werden und gegebenenfalls die Zusammensetzung des in die Beschichtungskammer gerichtet eingeleiteten Gasstroms kontinuierlich geändert wird. Der Druck des Gases oder Gasgemisches, in welchem das Niederdruckplasma erzeugt wird, wird für alle Schichtlagen (8a) bis (8c) im Bereich von 0,01mbar bis 15mbar, vorzugsweise zwischen 0,1mbar und 15mbar eingestellt. Die Vorspannung wird im Bereich zwischen -20V und -400V, vorzugsweise zwischen -100V und -200V, extern oder durch Wahl der zugeführten Leistung eingestellt. Das Plasma kann durch Gleichspannungs-, Niederfrequenz-, Hochfrequenz-, Mikrowellen- oder Mikrowellen-ECR-Entladungen bzw. in kombinierter Hochfrequenz- und Mikrowellen-

energie erzeugt werden. Ein vorteilhafter Beschichtungsvorgang wird nachstehend exemplarisch angegeben.

Zum Aufbringen der inneren Schichtlage (8a) wird das Gas des Plasmareinigungsschrittes kontinuierlich durch ein Gas ersetzt, welches für die Bildung dieser Schichtlage (8a) als eine solche mit kovalenten Bindungen geeignet ist, so daß diese Schichtlage (8a) haftvermittelnde Eigenschaften besitzt. Hierfür geeignete Monomere sind z.B. Methan, Ethylen, Acetylen, Toluol, Styrol und Vinyltrimethylsilan. Das bevorzugte Monomer für diese haftvermittelnde Schichtlage (8a) ist Ethylen.

Gegen Ende des Abscheidungs Vorgangs für diese erste Schichtlage (8a) wird der bisherige Monomer-Gasstrom kontinuierlich durch einen Monomer-Gasstrom ersetzt, der zur Bildung der mittleren, wasserdampfpermeationsverhindernden Schichtlage (8b) geeignet ist. In Betracht kommen hier als Monomere beispielsweise Ethylen, Hexamethyldisiloxan und Octafluorocyclobutan sowie Mischungen hiervon. Außerdem kann der dem Plasma zugeführte Gasstrom optional Sauerstoff, Chlor oder Fluor enthalten. Bevorzugt ist für die Bildung dieser Schichtlage (8b) die Verwendung eines siliziumorganischen Monomers, wie Hexamethyldisiloxan, in Mischung mit Sauerstoff. Zusätzlich oder alternativ zu diesem kontinuierlichen Monomeraustausch werden die Beschichtungsprozeßparameter kontinuierlich so geändert, daß die mittlere Schichtlage (8b) als gegenüber der darunterliegenden, haftvermittelnden Schichtlage (8a) dichter vernetzte Schichtlage aufwächst, um die Wasserdampfbarrierefunktion zu erfüllen. Dies verleiht der Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8) Korrosionsschutzeigenschaften. Es zeigt sich, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der auf diese Weise aufgetragenen Schichtlage (8b) bei Raumtemperatur kleiner als  $5\text{g/m}^2\text{d}$  ist.

Gegen Ende der Abscheidung der mittleren Schichtlage (8b) wird wiederum kontinuierlich auf die Abscheidung der äußeren,

hydrophilen Schichtlage (8c) übergegangen, für die als Monomer vorzugsweise Ethylen, Hexamethyldisiloxan oder Octafluorocyclobutan in das Plasma eingeleitet wird. Zusätzlich enthält der in das Plasma geführte Gasstrom Sauerstoff, Chlor oder Fluor, z.B. in Form von sauerstoff-, chlor- oder fluorhaltigen Monomeren, was der damit abgeschiedenen, äußeren Schichtlage (8c) ihre hydrophile Eigenschaft verleiht. Die abgeschiedene, hydrophile Schichtlage (8c) zeigt Festkörperoberflächenspannungen im Bereich größer als 50mN/m. Gute Schichteigenschaften für die hydrophile Schichtlage (8c) haben sich insbesondere bei Verwendung eines siliziumorganischen Monomers oder Methan in Mischung mit Sauerstoff gezeigt. Die hydrophile Außenhaut der Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8) bewirkt, daß darauf kondensierendes Wasser einen sehr dünnen Film bilden kann und dadurch sehr leicht von der Oberfläche abläuft, ohne größere Tropfen zu bilden. Aus dieser Tatsache erklärt sich eine für die Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8) beobachtete, bakterizide Wirkung, die weiter dadurch unterstützt sein kann, daß in der äußeren Schichtlage (8c) Silicium in relativ hoher Konzentration eingebracht wird.

Auf die beschriebene Weise kann die Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8) als multifunktionelle Mehrlagenschicht mit hydrophiler, wasserdampfpermeationsverhindernder und haftvermittelnder Charakteristik in einem kontinuierlichen Plasmapolymerisationsprozeß aufgebracht werden. Die Oberflächenschicht (8) ist chemisch resistent und transparent und besitzt ohne Einsatz metallorganischer Verbindungen eine bakterizide Wirkung. Sie ist gleichmäßig geschlossen auch in denjenigen Bereichen der Verdampferaußenfläche gebildet, in denen durch die Rippen- oder Kiemenstruktur des Verdampfers keine direkte Plasmaeinwirkung vorliegt. Sie kann zudem unabhängig von der Vorbehandlung des Substratmaterials, insbesondere unabhängig von einer Gelb- oder Grünchromatierung oder einer Nokoloklötung des Substratmaterials - wie dies für solche Verdampfer üblich ist -, aufgebracht werden.

Es versteht sich, daß neben dem gezeigten Scheibenverdampfer auch beliebige andere Substrate bei Bedarf mit der erfindungsgemäßen Plasmapolymer-Oberflächenschicht versehen werden können.

Ansprüche

1. Plasmapolymer-Oberflächenschicht, insbesondere für einen Verdampfer einer Fahrzeugklimaanlage, die mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation unter Zufuhr eines Monomer-Gasstroms abgeschieden ist und mehrere abrupt oder graduell aufeinanderfolgende Schichtlagen beinhaltet,

g e k e n n z e i c h n e t d u r c h

- eine innere Schichtlage mit kovalenten, haftvermittelnden Bindungen,
- eine mittlere, dicht vernetzt aufgewachsene, wasserdampfpermeationsverhindernde Schichtlage (8b) und
- eine äußere Schichtlage (8c) mit hydrophilem Verhalten, zu deren Bildung ein sauerstoff-, chlor- oder fluorhaltiger Monomer-Gasstrom verwendet wird.

2. Plasmapolymer-Oberflächenschicht nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schichtdicke weniger als 200nm beträgt, wobei die Schichtdicken der inneren (8a) und der äußeren Schichtlage (8c) jeweils kleiner als 50nm sind und die Schichtdicke der mittleren Schichtlage (8b) kleiner als 100nm ist.

3. Plasmapolymer-Oberflächenschicht nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der mittleren Schichtlage (8b) bei Raumtemperatur kleiner als  $5\text{g/m}^2\text{d}$  ist und/oder die Festkörperoberflächenspannung der äußeren Schichtlage (8c) größer als  $50\text{mN/m}$  ist.

4. Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche, insbesondere der Außenfläche eines Verdampfers einer Fahrzeugklimaanlage, bei dem

- mehrere abrupt oder graduell aufeinanderfolgende Schichtlagen mittels Niedertemperaturplasmapolymerisation unter Zufuhr eines Monomer-Gasstroms abgeschieden werden,
- d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß

- eine innere, haftvermittelnde Schichtlage mit kovalenten Bindungen gebildet wird, insbesondere unter Zufuhr eines Monomer-Gasstroms, der Methan, Ethylen, Acetylen, Toluol, Styrol, Vinyltrimethylsilan oder eine Mischung derselben enthält,
- eine mittlere Schichtlage (8b) im Anschluß an die innere Schichtlage gebildet wird, die dicht vernetzt aufwächst und ein wasserdampfpermeationsverhinderndes Verhalten zeigt, wozu gegenüber der Bildung der inneren Schichtlage die Prozeßparameter der Plasmapolymerisation entsprechend geändert werden und/oder ein Monomer-Gasstrom zugeführt wird, der Ethylen, Hexamethyldisiloxan, Octafluorocyclobutan oder eine Mischung derselben und optional Sauerstoff, Chlor und/oder Fluor enthält, und
- eine äußere Schichtlage (8c) im Anschluß an die mittlere Schichtlage gebildet wird, die hydrophiles Verhalten zeigt, wozu ein Monomer-Gasstrom zugeführt wird, der Ethylen, Hexamethyldisiloxan, Octafluorocyclobutan oder eine Mischung derselben sowie Sauerstoff, Chlor und/oder Fluor enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der inneren Schichtlage (8a) auf die mit der Plasmapolymer-Oberflächenschicht (8) zu versehen- de Substratoberfläche (7) letztere mittels eines abtragenden Plasmas gereinigt wird, wozu ein argon-, sauerstoff-, wasserstoff- oder fluorhaltiger Gasstrom verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufbringen der Plasmapolymer-Oberflächenschicht auf eine komplexe, enge, dreidimensionale Substratoberflächenstruktur der Monomer-Gasstrom gerichtet über die Substratoberfläche hinweggeführt und/oder das Substrat im Plasma bewegt wird.



7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Vorspannung am Substrat zwischen -20V und -400V, insbesondere zwischen -100V und -200V, eingestellt wird.

8. Wärmeübertrager, insbesondere Verdampfer für eine Fahrzeugklimaanlage, dadurch gekennzeichnet, daß die von der zu klimatisierenden Luft beaufschlagte Oberfläche des Wärmeübertragers mit einer nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 aufgetragenen Plasmapolymers-Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3 beschichtet ist.

1 / 1

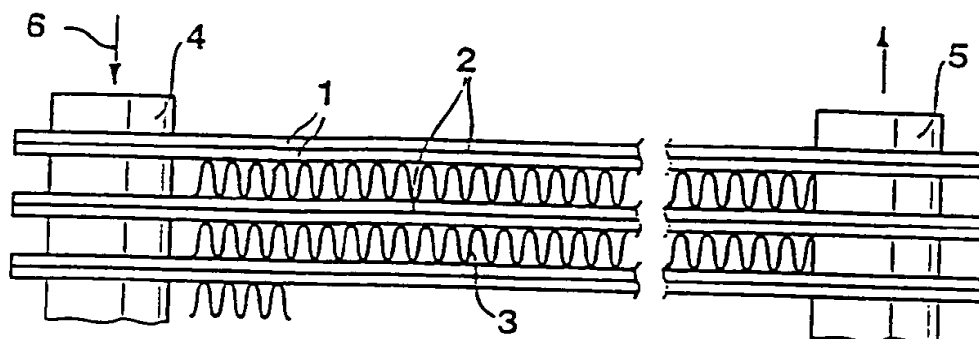


Fig. 1

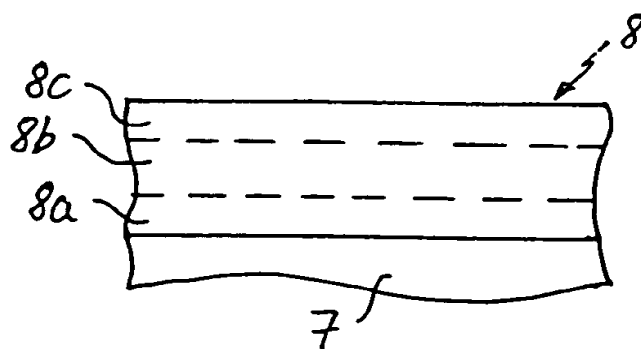


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/EP 96/02719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23C16/02 C23C16/30 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 570 944 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 24 November 1993 see column 2, line 17 - line 28; claims 1,2,5	1,4,5
A	--- EP,A,0 533 606 (LORRAINE LAMINAGE ;TECHMETAL PROMOTION (FR)) 24 March 1993 see column 2, line 49 - column 3, line 1; claims 1,7,9	1,4
A	--- EP,A,0 563 474 (SHOWA ALUMINUM CORP) 6 October 1993 see claim 1 --- -/-	8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  14 October 1996	Date of mailing of the international search report  24.10.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Patterson, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.  
PCT/EP 96/02719

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 280 (C-0729), 18 June 1990 &amp; JP,A,02 085357 (MATSUSHITA REFRIG CO LTD), 26 March 1990, see abstract</p> <p>-----</p>	8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No  
PCT/EP 96/02719

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0570944	24-11-93	DE-A- 4216999	25-11-93
EP-A-0533606	24-03-93	FR-A- 2681334	19-03-93
		AT-T- 117919	15-02-95
		DE-D- 69201334	16-03-95
		DE-T- 69201334	10-08-95
		ES-T- 2069400	01-05-95
EP-A-0563474	06-10-93	JP-A- 5332697	14-12-93
		AT-T- 133778	15-02-96
		AU-A- 2747692	07-10-93
		CA-A- 2075686	04-10-93
		DE-D- 69208076	14-03-96
		DE-T- 69208076	04-07-96
		ES-T- 2083693	16-04-96
		JP-A- 5328893	14-12-93
		US-A- 5470431	28-11-95
		US-A- 5514248	07-05-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. cs Aktenzeichen

PCT/EP 96/02719

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23C16/02 C23C16/30 B05D7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 570 944 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 24.November 1993 siehe Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 28; Ansprüche 1,2,5	1,4,5
A	EP,A,0 533 606 (LORRAINE LAMINAGE ;TECHMETAL PROMOTION (FR)) 24.März 1993 siehe Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 1; Ansprüche 1,7,9	1,4
A	EP,A,0 563 474 (SHOWA ALUMINUM CORP) 6.Oktober 1993 siehe Anspruch 1	8

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Field C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "B" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14.Oktober 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patterson, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/02719

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 014, no. 280 (C-0729), 18.Juni 1990  &amp; JP,A,02 085357 (MATSUSHITA REFRIG CO  LTD), 26.März 1990,  siehe Zusammenfassung  -----</p>	8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/02719

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0570944	24-11-93	DE-A- 4216999	25-11-93
EP-A-0533606	24-03-93	FR-A- 2681334	19-03-93
		AT-T- 117919	15-02-95
		DE-D- 69201334	16-03-95
		DE-T- 69201334	10-08-95
		ES-T- 2069400	01-05-95
EP-A-0563474	06-10-93	JP-A- 5332697	14-12-93
		AT-T- 133778	15-02-96
		AU-A- 2747692	07-10-93
		CA-A- 2075686	04-10-93
		DE-D- 69208076	14-03-96
		DE-T- 69208076	04-07-96
		ES-T- 2083693	16-04-96
		JP-A- 5328893	14-12-93
		US-A- 5470431	28-11-95
		US-A- 5514248	07-05-96